

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(5)

(11)Publication number : 07-258537  
 (43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.CI.  
 C08L 71/12  
 B32B 15/08  
 C08K 5/03  
 C08L101/00

(21)Application number : 06-057012

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1994

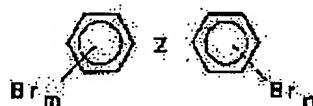
(72)Inventor : KATAYOSE TERUO  
 ARAI YUSHI

**(54) CURABLE COMPOSITE MATERIAL CONTAINING POLYPHENYLENE ETHER RESIN**

**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a composite material which gives a cured item excellent in flame retardance, dielectric characteristics, and heat resistance by combining a substrate with a resin compsn. comprising polyphenylene ether, a specific flame retardant, and a thermosetting monomer and/or a thermosetting resin.

CONSTITUTION: A curable polyphenylene ether resin compsn. is prep'd. by compounding 100 pts.wt. compsn. comprising polyphenylene ether and at least one thermosetting monomer and/or a thermosetting resin with 5-100 pts.wt. compd. of the formula (wherein m and n are each 3-5 provided m+n is 8 or higher; and Z is a 4C or lower optionally brominated alkylene group). The compsn. is used for preparing a curable composite material contg. 5-90wt.% substrate. The material is molded and cured at 80-300° C under a pressure of 0.1-1000kg/cm<sup>2</sup> for 1min to 10hr to give a cured composite material, which is laminated to a metal foil to give a resin laminate.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258537

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl.\*

C08L 71/12

B32B 15/08

C08K 5/03

C08L 101/00

識別記号 執内整理番号

LQM

Q

LTA

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-57012

(22)出願日

平成6年(1994)3月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 新井 雄史

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

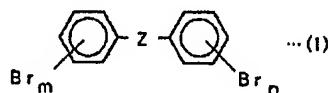
(54)【発明の名称】 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料

(57)【要約】

【目的】 優れた誘電特性、耐熱性を損なわず、難燃性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材とからなる、硬化性複合材料を提供。

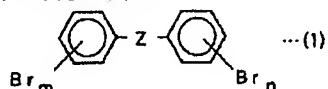
【構成】 下記一般式(1)で表される化合物とポリフェニレンエーテルおよび少なくとも一種類の熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂とを含む硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材とからなる硬化性複合材料。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材とからなる硬化性複合材料において、上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が下記一般式(1)で表される化合物とポリフェニレンエーテルおよび少なくとも1種類の熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂とを含み、かつ、上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中の一般式(1)で表される化\*



m、nはそれぞれ3～5の整数でかつm+nは8以上、Zは炭素数4以下のアルキル基または臭素置換アルキル基である。

【請求項2】 請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を硬化して得られたポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料。

【請求項3】 請求項2記載のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と金属箔とからなるポリフェニレンエーテル樹脂積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる、難燃性に優れた、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料、その硬化複合材料、およびその硬化複合材料と金属箔とからなるポリフェニレンエーテル樹脂積層体に関する。

【0002】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料は、硬化後において優れた難燃性、耐薬品性、誘電特性、耐熱性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

## 【0003】

【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板として、従来からフェノール樹脂やエボキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという問題点をもっている。

【0004】この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張積層板への応用が試みられている。しかしながら、ポリフェニレンエーテルは銅張積層板のような電気部品に用いるために十

\* 合物の重量が一般式(1)で表される化合物以外の成分100重量部を基準として5～100重量部であり、上記基材が上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と上記基材との重量の和100重量部を基準として5～90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料。

## 【化1】

分な難燃性は有していない。ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性および耐熱性を損なわずに難燃性を付与することは実用上強く求められているにもかかわらず、その有効な手段であるデカブロモジフェニルエーテル類縁化合物の添加は環境保護の観点から制限もしくは禁止される方向にある。

## 【0005】

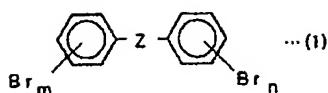
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記のような事情に鑑み、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を保持し、かつ硬化後において優れた難燃性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は次に述べる三つの発明により構成される。本発明の第一は、硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材とからなる硬化性複合材料において、上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が下記一般式(1)で表される化合物とポリフェニレンエーテルおよび少なくとも1種類の熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂とを含み、かつ、上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中の一般式(1)で表される化合物の重量が一般式(1)で表される化合物以外の成分100重量部を基準として5～100重量部であり、上記基材が上記硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と上記基材との重量の和100重量部を基準として5～90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料、である。

## 【0007】

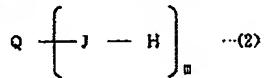
## 【化2】



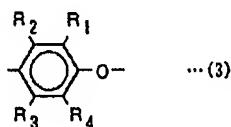
m、nはそれぞれ3～5の整数でかつm+nは8以上、Zは炭素数4以下のアルキル基または臭素置換アルキル基である。

【0008】本発明の第二は、請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を硬化して得られるポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料、である。本発明の第三は、請求項2記載のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と金属箔とからなるポリフェニレンエーテル樹脂積層体、である。以下に本発明を詳細に述べる。

【0009】本発明に用いる硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、一般式(1)で表される化合物とポリフェニレンエーテルおよび少なくとも1種類の熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂とを含むことを特徴とする。本発明における一般式(1)で表される化合物は、難燃剤として用いられる。一般式(1)でm、nはそれぞれ3～5の整数でかつm+nは8以上、Zは炭素数4以下のアルキル基または臭素置換アルキル基である。m+nは、難燃化効果の観点から好ましくは\*



【式中、mは1～8の整数であり、Jは一般式(3)で表される単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



(ここに、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各自独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を表す。) Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは一分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。】

【0013】一般式(3)におけるR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、プロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原

10 \* 9以上、最も好ましくは10である。Zは任意の個数の水素が臭素置換されていてよい。炭素の個数は4以下であればいくつでもよいが、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-が最も好ましい構造として挙げられる。

【0010】一般式(1)で表される化合物の添加量の割合は、硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の、一般式(1)で表される化合物以外の成分100重量部を基準として5～100重量部であり、好ましくは5～80重量部、より好ましくは5～60重量部、最も好ましくは10～60重量部である。5重量部未満では十分な難燃性は得られない。100重量部を超えると、硬化性樹脂複合材料と金属との接着力が低下する。

【0011】本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは下記一般式(2)で表される。

【0012】

【化3】

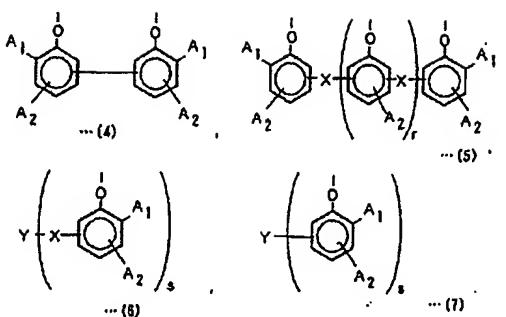
子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。

【0014】上記一般式(2)中のQの代表的な例としては、下記の4種の一般式(4)、(5)、(6)、(7)で表される化合物群が挙げられる。

【0015】

【化4】

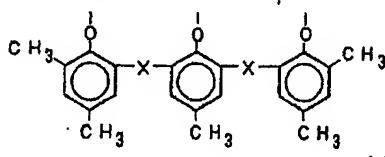
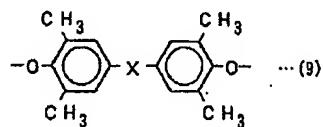
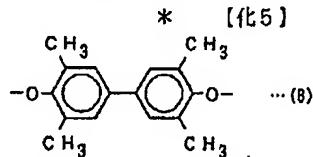
5



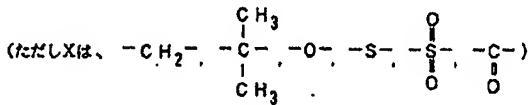
6

(式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、Zは疎基、疏基、スルホニル基、カルボニル基を表しA<sub>1</sub>と直接結合した2つのフェニル基、A<sub>2</sub>とX、A<sub>2</sub>とY、A<sub>2</sub>とZの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、Rは0～4、Sは2～6の整数を表す。)

〔0016〕具体例として、下記式(8)～(12)に 20\*〔0017〕示される一般式等が挙げられる。 \* [化5]



... (10)



[0018]

【化8】

(5)

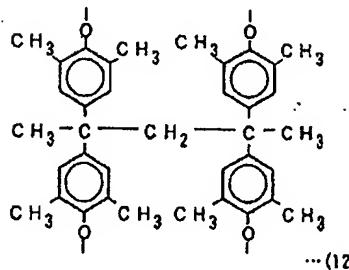
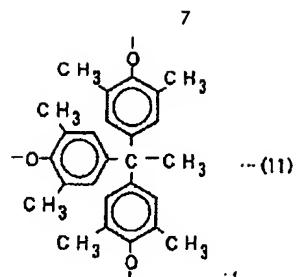
特開平7-258537

8

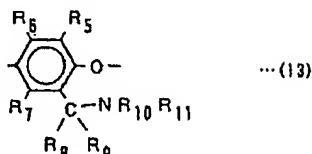
\* [0019] 上記一般式(2)中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式(3)で表される単位の他、下記一般式(13)で表される単位が含まれていてもよい。

[0020]

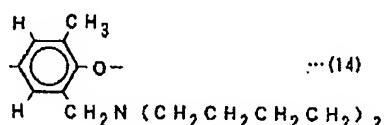
【化7】



\*



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>が同時に水素である事はない。]  
一般式(13)の単位の例としては、



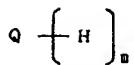
等が挙げられる。

[0021] 本発明に用いられる一般式(2)のポリフェニレンエーテルの好ましい例としては、2, 6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと下記一般

式(15)の一般式で表される多官能フェノール化合物の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に開示されているような一般式(3)および(13)の単位を含む共重合体等が挙げられる。

[0022]

【化8】



…(15)

(式中、nは2~6の整数を表す。Qは前記と同様に多官能フェノール化合物の残基を表す。)

【0023】以上述べたポリフェニレンエーテルの分子量については、30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.1~1の範囲にあるものが良好に使用できる。溶融樹脂流れを重視する硬化性樹脂組成物、例えば多層配線板用プリプレグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ましい。粘度数は0.8以下が好ましく、0.6以下が最も好ましい。

【0024】本発明に用いられる熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂の具体的な例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアノ酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン・スチレン-ブタジエン-スチレン等の架橋性ポリマーなどが挙げられる。

【0025】本発明において、好ましいポリフェニレンエーテルと少なくとも一種類の熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂の組み合わせの例としては、特に限定されないが、ポリフェニレンエーテル並びにトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート；ポリフェニレンエーテルおよびエポキシ樹脂；ポリフェニレンエーテル、エポキシ樹脂並びにトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート；ポリフェニレンエーテル、スチレンブタジエンブロックコポリマー並びにトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート等が挙げられる。

【0026】また、ポリフェニレンエーテルと熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂との配合比は、目的に応じて決定される。本発明においてはポリフェニレンエーテルと熱硬化性モノマーおよび/または熱硬化性樹脂以外に、熱可塑性樹脂を配合することもできる。配合する樹脂については本発明の主なる用途であるプリント基板用材料として基板物性を損なわないものであればどのようなものでもよい。

【0027】具体的な熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・ブロピレン共重合体、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等のポリオレフィン類およびその誘導体、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6·10、ナイロン12などのポリアミド類及びその誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポチエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエス

テル類およびその誘導体、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルファン、ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、ポリ塩化ビニリデンおよびその共重合体、ポリメチルメタクリレート類、アクリル酸(またはメタクリル酸)エステル共重合体類、ポリスチレン類、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレンブタジエン系共重合体等のポリスチレン類およびその共重合体類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール類、エチレン酢酸ビニル共重合体およびその加水分解物類、ポリビニルアルコール類、スチレンブタジエンブロック共重合体類、ポリブタジエン、ポリイソブレン類のゴム類、ポリメトキシエチレン、ポリエトキシエチレン等のポリビニルエーテル類、ポリアクリルアマイド、ポリホスファーゼン類、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイト、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、芳香族ポリエステル等の液晶ポリマー、側鎖に液晶成分を含有する側鎖型液晶ポリマーなどが挙げられる。

【0028】上記のこれら熱可塑性樹脂は、一般にプリプレグと称される、硬化性樹脂複合材料を積層成形して作製される基板の物性を向上させる目的で配合される。本発明における硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、熱硬化性樹脂の反応温度を低くしたり、架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤、触媒、硬化剤等を含有させて使用してもよい。

【0029】ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3、ジ-t-ブチルバーオキサイド、t-ブチルクミルバーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルバーオキシ)m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシソフタレート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)バーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルバーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用でき

る。

【0030】しかし、本発明における硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。エポキシ樹脂を反応させる硬化促進剤としては、例えばアミン系化合物、イミダゾール系化合物、シアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン・有機ボロン錯体、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム化合物等公知のものを用いることができる。硬化促進剤に関する技術の詳細については、例えば垣内弘編著、「エポキシ樹脂 最近の進歩」昭晃堂(1990)第4章およびその引用文献に記載されている。

【0031】この他、多官能性マレイミドに適した硬化剤としてはポリアミンが挙げられる。多官能性シアン酸エステルに適した触媒としては鉛酸、ルイス酸、炭酸ナトリウムあるいは塩化リチウム等の塩類、トリプチルホスフィン等のリン酸エステル類等が挙げられる。

【0032】また、多官能性イソシアネートに適した触媒、硬化剤としては、例えば岩田敬治編、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社(1987)P.118-123頁中に教示されているようなアミン類、有機金属、多価アルコール等が挙げられる。以上の触媒、開始剤、硬化剤等は、樹脂組成物の種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0033】さらに、難燃性の一層の向上を図る目的でSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>、1/4H<sub>2</sub>O等の難燃助剤を併用することもできる。難燃助剤としてはSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も好ましい。難燃助剤の配合量は一般式(1)で表わされる化合物100重量部を基準として10~50重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10~40重量部、最も好ましくは10~30重量部である。

【0034】本発明では硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、シリカ、アルミニナ、タルク、雲母、ガラスピース、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帶電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。

【0035】本発明における硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の各成分を混合する方法としては、各成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合法に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケ

トン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；テトラヒドロフランが単独であるいは二種以上を組み合わせて用いられる。

【0036】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料に用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、ショップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスペスト布、金属織維布およびその他合成もしくは天然の無機織維布；ポリビニルアルコール織維、ポリエステル織維、アクリル織維、全芳香族ポリアミド織維、ポリテトラフルオロエチレン織維などの合成織維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然織維布；カーボン織維布；クラフト紙、コットン紙、紙一ガラス混織紙などの天然セルロース系布などがそれ单独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0037】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料における基材の占める割合は、硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材との重量の和100重量部を基準として5~90重量部、より好ましくは10~80重量部、さらに好ましくは20~70重量部である。基材が5重量部より少なくなると硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量部より多くなると樹脂複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

【0038】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を製造する方法は、例えば、本発明に用いる硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、および必要に応じて他の成分を、前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させた溶液をつくり、この溶液を基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

【0039】含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料には、必要に応じて樹脂組成物と基材との界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。

【0040】カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般的なものが使用できる。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料は、前記のようにして得られた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を加熱等の方法により硬化されることによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に

熱硬化を行い、所望の厚みのポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料を得ることができる。

【0041】また、一度接着硬化させたポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を組み合わせて新たな層構成のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化とは、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の樹脂複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0042】成形および硬化の条件は、温度80～300°C、圧力0.1～1000kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～10時間の範囲であることが好ましく、より好ましくは温度120～250°C、圧力1～100kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～5時間である。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂積層体とは、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と金属箔より構成される積層体、積層板等のものをいう。

【0043】本発明で用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5～200μmであることが好ましく、より好ましくは5～105μmである。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂積層体を製造する方法としては、例えば本発明のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と、金属箔を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げができる。

【0044】ポリフェニレンエーテル樹脂積層体においては、ポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。また、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料と金属板とより構成されるポリフェニレンエーテル樹脂積層板、および、金属箔とポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料および金属板とより構成される金属張り積層板も製造できる。

【0045】金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。上記の他、積層と硬化とを複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0046】上記のポリフェニレンエーテル樹脂積層体の積層成形と硬化とは、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料の場合と同様の条件で行うことがで

きる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明する。なお、物性の測定は以下のよう行った。

(1) 誘電率

1MHzで測定を行った(JIS C 6481に準拠)。

(2) 銅箔引き剥し強さ

ポリフェニレンエーテル樹脂積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、引張り試験機にて、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を測定し、その応力の最低値で示した(JIS C 6481に準拠)。

(3) 燃焼性

米国UL-94試験規格に従った。

【0048】

【実施例1～8】30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.56、0.44および0.35のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(それぞれA、B、Cと略記する)、一般式(1)で表される化合物および各種成分を表1に示した組成で配合し、トリクロロエチレンに溶解または分散してワニスとした。

【0049】これらの溶液にガラスクロス(Eガラス製)を浸漬して含浸を行い、その後エアーオーブン中で乾燥させ硬化性樹脂複合材料(プリブレグ)を作製した。プリブレグ中の基材の重量はプリブレグの重量に対して40%とした。成形後の厚みが約0.05mm～0.8mmになるように上記のプリブレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて樹脂積層体を得た。

【0050】このようにして得られたポリフェニレンエーテル樹脂積層体の諸物性を測定したところ、いずれのポリフェニレンエーテル樹脂積層体も良好な誘電特性、銅箔引き剥し強さを示し、かつ難燃性がV-0であった。

【0051】

【比較例1】実施例1において難燃剤の量を3部とした以外は実施例1と同様に操作して硬化物を得た。燃焼性試験を行ったところHB相当であった。

【0052】

【比較例2】実施例2において難燃剤の量を120部とした以外は実施例2と同様に操作して樹脂積層体を得た。銅箔引き剥し強度が実施例2に比べて著しく低下した。表1に実施例1～8と合わせて比較例1、2の結果を示す。

【0053】

【表1】

	組成(重量部)					板厚 (mm)	誘電率	銅箔 引き剥し 強さ (kg/cm)	燃焼性
	ポリフェニレン エーテル	熱硬化性モノマー ／熱硬化性樹脂	シラヌス開始剤 ／硬化剤	式(I)の化合物 (n=0)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
実施例1	70(B)	30(TAIC)	4(a)	(4+4)	20	4	0.8	3.5	1.5 V-0
実施例2	60(B)	40(TAIC)	5(a)	(5+5)	10	2	0.8	3.5	1.5 V-0
実施例3	60(B)	40(TAIC)	5(a)	(5+5)	20	4	0.8	3.5	1.5 V-0
実施例4	60(B)	40(TAIC)	5(a)	(5+5)	60	10	0.8	3.5	1.3 V-0
実施例5	60(B)	40(TAIC)	5(a)	(5+5)	20	4	0.0	-*	-* V-0
実施例6	80(A)	40(TAIC), 30(SBS)	5(a)	(5+5)	20	4	0.8	3.7	1.5 V-0
実施例7	40(C)	60(EPOXY)	2(b)	(5+5)	20	4	0.8	3.9	1.7 V-0
実施例8	40(C)	50(EPOXY), 10(TAIC)	1(a), 2(b)	(5+5)	20	4	0.8	3.8	1.6 V-0
比較例1	70(B)	30(TAIC)	4(a)	(5+5)	8	1	0.8	3.5	1.6 HB
比較例2	60(B)	40(TAIC)	5(a)	(5+5)	120	10	0.8	3.5	0.7 V-0

TAIC : トリアリルイソシアヌレート  
SBS : スチレンブタジエンブロックコポリマー

EPOXY : エポキシ樹脂

硬化剤 a : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3

硬化剤 b : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

\* 実施例4と板厚のみ異なるので測定を省略した。

## 【0054】

【発明の効果】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料を用いて得られるポリフェニレンエーテル樹脂硬化複合材料およびポリフェニレンエーテル樹脂積層体は、従来のものに比較して難燃性に優れ、しかも銅箔引き剥し強さおよび誘電特性を保持し、かつ、デカブロモジフェニルエーテルを含まない優れた材料である。

## 【0055】発明のポリフェニレンエーテル樹脂積層体

は、燃え易い極薄板状(0.05 mm)においてもV-0というまずは抜けた難燃特性をもつ。従って、本発明の上記の材料は、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等として用いることができる。特に、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料は、片面、両面、多層プリント基板、セミリジット基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。